



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 52 873.2

Anmeldetag: 23. August 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat und
Produkten daraus

IPC: C 08 G, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 31. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat und Produkten daraus

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Polycarbonat und die damit erzeugten Produkte selbst.

5

Zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren werden Dihydroxydiarylalkane in Form ihrer Alkalisalze mit Phosgen in heterogener Phase in Gegenwart von anorganischen Basen wie Natronlauge und einem organischen Lösungsmittel, in dem das Produkt Polycarbonat gut löslich ist, umgesetzt. Während der Reaktion ist die wässrige Phase in der organischen Phase verteilt und nach der Reaktion wird die organische, Polycarbonat enthaltende Phase mit einer wässrigen Flüssigkeit gewaschen, wobei unter anderem Elektrolyte entfernt werden sollen, und die Waschflüssigkeit anschließend abgetrennt.

10

Bei der weiteren Verarbeitung wird das Lösemittel entfernt und schließlich das Polycarbonat in Granulatform für die spätere Weiterverarbeitung auf Produkte wie z.B. magnetooptische Gegenstände, insbesondere laserlesbare Datenspeicher, Streuscheiben für die Automobilindustrie, optische Linsen, Polycarbonat-Platten, Folien etc. bereitgestellt. Zur Herstellung dieser Produkte muß das Granulat dann erneut aufgeschmolzen und die Schmelze je nach gewünschtem Produkt, z.B. in der Spritzguß- oder Extrusionstechnik weiterverarbeitet werden.

20

Ebenso wird Polycarbonat welches nach dem Schmelzumesterungsverfahren, bei dem Bisphenole mit Diarylcarbonaten in der Schmelze unter Freisetzung von Hydroxyarylen umgesetzt wird, hergestellt wurde zunächst zu Granulat verarbeitet, welches anschließend zur weiteren Verarbeitung, z.B. nach dem Spritzguß- oder Extrusionsverfahren wieder aufgeschmolzen werden muß.

25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mittels eines verbesserten Herstellungsverfahrens Qualitätsverbesserungen bei Polycarbonat-Produkten zu erreichen. Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, dass die Polycarbonat-Schmelze

30

direkt, ohne vorherige Granulierung, in die Produktion eingesetzt wird, wobei vor der Verarbeitung selbstverständlich noch übliche Reinigungsschritte, wie z.B. Filtrationen zwischengeschaltet sein können. Die verringerte thermische Belastung des Materials führt zu einer verbesserten Qualität der Produkte. Die Einsparung eines zusätzlichen Verarbeitungsschritt löst zudem auch die Aufgabe ein einfacheres und dementsprechend effizienteres Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Produkten verfügbar zu machen.

Gegenstand der Erfindung ist zunächst ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Produkten, in dem eine nach dem Phasengrenzflächenverfahren erhaltene Polycarbonat-Lösung mit einer wässrigen Waschflüssigkeit gewaschen, die Waschflüssigkeit abgetrennt und das Lösungsmittel abgedampft wird und bei dem das nach dem Abtrennen der Waschflüssigkeit erhaltene Gemisch aus organischer Polycarbonat-Lösung und restlicher Waschflüssigkeit bis zum Erreichen einer klaren Lösung durch indirekten Wärmeaustausch erwärmt und zum Abtrennen von Feststoffen filtriert wird, und anschließend

A) in einer ersten Stufe, in einem oder mehreren einzelnen Schritten die Lösung mit einem Polymeranteil von 5 bis 20 Gew. % in einer Kombination aus einem Rohrbündelwärmetauscher und einem Dünnschichtverdampfer oder einem Schlangenrohrverdampfer oder in einem Rohrbündelwärmetauscher jeweils mit nachgeschaltetem Abscheider bei einer Temperatur von 150 bis 250°C auf 60 bis 75 Gew. % aufkonzentriert wird, wobei der Druck im Abscheider etwa 0,1 bis 0,4 MPa beträgt, bevorzugt Umgebungsdruck (d.h. etwa 0,1 MPa),

B) in einer weiteren Stufe die Lösung in einem Rohrbündelwärmetauscher mit nachgeschaltetem Abscheider bei einer Temperatur von 250 bis 350°C von 60 bis 75 Gew. % auf mindestens 95 Gew. %, insbesondere auf 98 bis 99,9 Gew. % aufkonzentriert wird, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade Rohre mit oder ohne eingebaute statische Mischer mit einem

inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm, einer Länge von 0,5 bis 4 m, bevorzugt von 1 bis 2 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h beträgt, bezogen auf das Polymer und wobei der Druck im Abscheider 0,5 kPa bis 0,1 MPa, insbesondere 3 kPa bis 0,1 kPa, bevorzugt 3 kPa bis 10 kPa beträgt,

C) in einer dritten Stufe die Reste von Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten enthaltende Lösung in einem weiteren Rohrbündelwärmetauscher oder einem Strangverdampfer bei einer Temperatur von 250 bis 350°C, insbesondere bei 260 - 320°C, ganz besonders bevorzugt bei 270 - 310°C und idealerweise bei 280 - 290°C, bis auf einen Gehalt an Lösungsmittel und/oder anderen flüchtigen Komponenten von 5 bis 500 entfernt werden, wobei der Rohrbündelwärmetauscher vertikale, beheizte gerade Rohre mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 30 mm, vorzugsweise von 10 bis 20 mm, einer Länge von 0,2 bis 2 m, bevorzugt von 0,5 bis 1 m aufweist und der Durchsatz je Wärmetauscherrohr durch die Rohre 0,5 bis 10 kg/h, bevorzugt 3 bis 7 kg/h beträgt, bezogen auf das Polymer und wobei der Druck im Abscheider 0,05 kPa bis 0,1 MPa, bevorzugt 0,1 kPa bis 2 kPa beträgt,

und die Schmelze direkt zur Herstellung von Polycarbonat-Produkten eingesetzt wird.

Bei der direkten Verwendung der Schmelze sind die unter C angegebenen Temperaturen vorteilhaft, da diese deutlich niedriger sind als die bei der üblicherweise in diesem Schritt angewandten Endverdampfung mittels Extruder auftretenden Temperaturen, dadurch kommt es zu einer geringeren thermischen Belastung des Produktes und damit auch zu einer höheren Produktqualität. Die Einsparung des sonst üblichen Wiederaufschmelzen des Granulates führt neben der Vereinfachung

ebenfalls zu einer geringeren thermischen Belastung des Produktes und damit zu einer Verbesserung der Produktqualität.

5 Alternativ können auch die aus den üblichen Eindampfverfahren, z. B. unter Einsatz eines Extruderverdampfers, erhaltenen Polycarbonatschmelzen, gegebenenfalls auf eine geeignete Temperatur gekühlt, direkt weiterverarbeitet werden. In gleicher Weise können aus dem Schmelzumesterungsverfahren erhaltene Polycarbonatschmelzen, gegebenenfalls auf eine geeignete Temperatur gekühlt, direkt weiterverarbeitet werden.

10

Während die unter A und B verwendeten Verdampfersysteme handelsüblichen Vorrichtungen entsprechen, müssen im Schritt C die dort eingehaltenen Temperaturen durch den Einsatz von speziellen Verdampfervorrichtungen ermöglicht werden. Je nachdem auf welches Produkt die Schmelzen weiterverarbeitet werden sollen genügt 15 auch der Einsatz eines Verdampfers, z. B. zur Herstellung von Polycarbonatplatten. Beispielhaft, aber nicht einschränkend, werden zu diesem Zweck geeignete Rohr- und Strangverdampfer in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung No. 19957458.8 beschrieben:

20

Erfindungsgemäß sollen unter den Begriff Polycarbonat sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate und deren Gemische fallen. Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können aromatische Polyestercarbonate sein oder Polycarbonate, die im Gemisch mit aromatischen Polyestercarbonaten vorliegen. Der Begriff Polycarbonat wird anschließend stellvertretend für die zuvor genannten Polymere verwendet.

25

Das erfindungsgemäße Polycarbonat wird nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren erhalten (H.Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymerreview, Vol.IXS. 22ff, Interscience Publishers, New York 1964), in dem die Polycarbonat enthaltende Lösung anschließend mit einer Waschflüssigkeit ge- 30 waschen, die Waschflüssigkeit abgetrennt und das Lösungsmittel abgedampft wird.

Alternativ kann das Polycarbonat auch nach dem sogenannten Schmelzumesterungsverfahren (D.G. LeGrand et al., „Handbook of Polycarbonate Science and Technology“, Marcel Dekker Verlag New York, Basel, 2000, S. 12ff.) erhalten sein.

- 5 Die am Ende des jeweiligen Herstellungsprozesses erhaltenen Schmelzen werden anschließend nicht granuliert, sondern direkt auf die Endprodukte weiterverarbeitet.

Erfindungsgemäß als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält. Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Inganbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)sulfone, Bis(hydroxyphenyl)ketone und α,α' -Bis(hydroxyphenyl)diisopropylbenzole gehören.

15 Besonders bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan(Bisphenol-A), Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol(Bisphenol M), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexanon sowie ggf. deren Gemische. Besonders bevorzugte Copolycarbonate sind solche auf der Basis der Monomere Bisphenol-A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenolverbindungen werden mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen und Diphenylcarbonat, umgesetzt.

25 Die erfindungsgemäßen Polyestercarbonate werden durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäure erhalten. Geeignete aromatische Dicarbonsäure sind beispielsweise Orthophtalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren.

30

In dem Verfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind bevorzugt Dichlormethan oder Gemische aus Dichlormethan und Chlorbenzol.

5 Die Reaktion kann durch Katalysatoren, wie tertiäre Amine, N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Als Kettenabbruchmittel und Molmassenregler können ein monofunktionelles Phenol, wie Phenol, Cumylphenol, p.-tert.-Butylphenol oder 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol verwendet werden. Als Verzweiger kann beispielsweise Isatinbiscresol eingesetzt werden.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen hochreinen Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden die Bisphenole in wässriger alkalischer Phase, vorzugsweise Natronlauge, gelöst. Die gegebenenfalls zur Herstellung von Copolycarbonaten erforderlichen Kettenabbrecher werden in Mengen von 1,0 bis 20,0 Mol % je Mol Bisphenol, in der wässrigen alkalischen Phase gelöst oder zu dieser in einer inerten organischen Phase in Substanz zugegeben. Anschließend wird Phosgen in den die übrigen Reaktionsbestandteile enthaltenden Mischer eingeleitet und die Polymerisation durchgeführt.

20

Ein Teil, bis zu 80 Mol %, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol % der Carbonat-Gruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein.

25

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung haben die thermoplastischen Polycarbonate mittlere Molekulargewichte M_w und einen Fremdteilchenindex von weniger als $2,5 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2/\text{g}$. Bevorzugt ist der Natriumgehalt kleiner als 30 ppb, gemessen durch Atomsorptionspektroskopie.

30

Während der Reaktion wird die wässrige Phase in der organischen Phase emulgiert. Dabei entstehen Tröpfchen unterschiedlicher Größe. Nach der Reaktion wird die organische, das Polycarbonat enthaltende Phase, üblicherweise mehrmals mit einer

wässrigen Flüssigkeit gewaschen und nach jedem Waschvorgang von der wässrigen Phase soweit wie möglich getrennt. Als Waschflüssigkeit zur Abtrennung des Katalysators werden verdünnte Mineralsäuren wie HCl oder H_3PO_4 und zur weiteren Reinigung vollentsalztes Wasser eingesetzt. Die Konzentration von HCl oder H_3PO_4 in der Waschflüssigkeit kann beispielsweise 0,5 bis 1,0 Gew.-% betragen.

Als Phasentrennvorrichtungen zur Abtrennung der Waschflüssigkeit von der organischen Phase können grundsätzlich bekannte Trenngefäße, Phasenseparatoren, Zentrifugen oder Coalescer oder auch Kombinationen dieser Einrichtungen verwendet werden.

Zum Erhalt des hochreinen Polycarbonats wird das Lösungsmittel in den beschriebenen Stufen A bis C abgedampft.

Zur Herstellung der Polycarbonatschmelze kann neben dem beschriebenen LPC-Verfahren (Lösungs-PC) auch das SPC-Verfahren (Schmelzeumesterungsverfahren-PC) dienen.

Im SPC-Verfahren wird z.B. in einem 2-stufigen Prozess, ausgehend von aromatischen Diphenolen, Kohlensäurediarylestern und Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80°C und 320°C und Drücken von 1000 mbar bis 0,01 mbar, Polycarbonat derart hergestellt, dass man in der ersten Stufe der Oligocarbonatsynthese quartäre Ammonium-, Phosphoniumverbindungen in Mengen von 10^{-4} bis 10^{-8} Mol, bezogen auf 1 Mol Bisphenol einsetzt, wobei in der ersten Stufe das Aufschmelzen der Reaktanten bei Temperaturen von 80°C bis 180°C , vorzugsweise bei 100°C bis 150°C unter Atmosphärendruck in der Zeit von bis zu 5 Stunden, vorzugsweise von 0,25 bis 3 Stunden erfolgt und nach Zugabe des Katalysators und Anlegen von Vakuum (1 bar bis zu 0,5 mbar) und Erhöhung der Temperatur (bis 290°C) durch Abdestillieren von Monophenolen ein Oligocarbonat hergestellt wird, und dieses in der zweiten Stufe unter Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen in Mengen zwischen 10^{-4} bis 10^{-8} Mol, bezogen auf 1 Mol Diphenol, bei Temperaturen zwischen

240°C bis 320°C, bevorzugt von 260°C bis 300°C und Drücken <500 mbar bis 0,01 mbar in kurzen Zeiten (< 3 Stunden) zum Polycarbonat polykondensiert wird.

5 Im SPC-Verfahren wird, wie aus der vorangehenden Beschreibung zu entnehmen ist, ohne Lösungsmittel gearbeitet. Daher wird hier im Gegensatz zum LPC-Verfahren kein Rohr-/Strangverdampfer oder Extruder benötigt.

10 Die so aus den verschiedenen Verfahren erhaltenen Polycarbonatschmelzen werden dann direkt ohne zwischengeschalteten Schritt, wie z.B. Granulierung und Wiederaufschmelzung, auf die gewünschten Produkte weiterverarbeitet, wobei vor der Verarbeitung selbstverständlich noch übliche Reinigungsschritte, wie z.B. Filtrationen zwischengeschaltet sein können.

15 Diese Produkte können z.B. nach dem Spritzguß-, Extrusions- oder Gießverfahren (Folie) hergestellt werden. Unter diesen Produkten seien beispielhaft, aber nicht beschränkend, Polycarbonat-Platten wie zur Verscheibung von Gewächshäusern mit Stegdoppelplatten oder Hohlkammerplatten, Massivplatten, magnetooptische Datenspeicher/Mini Disk, Compact Disk, DVD, optische Linsen und Prismen, Lichtleiter, Verscheibungen für Kraftfahrzeuge, Scheinwerfer, Folien, medizinische Geräte, Verpackungen (z.B. für Lebensmittel u. Medizinprodukte usw.), Gehäuse für elektrische
20 und elektronische Artikel (z.B. Computergehäuse, Mobiltelefone usw.), Brillengläser und -Fassungen, Haushaltsgegenstände (wie Elektroartikel, z.B. Bügeleisen usw.), Spielzeug etc. zu verstehen.

25 Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Produkten, die hohen Ansprüchen an die optische Qualität, d.h. Transparenz und Farblosigkeit, gerecht werden müssen, z.B. Verscheibungen von Gewächshäusern und Kraftfahrzeugen, Scheinwerfer, magnetooptische Datenspeicher/Mini Disk, Compact Disk, DVD, optische Linsen und Prismen, Lichtleiter, Brillengläser etc..

30

Ganz besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von
Vorscheibungen von Gewächshäusern und Kraftfahrzeugen und Scheinwerfern.

5 Eine weitere ganz besonders geeignete Anwendung ist die Herstellung von
magnetooptischen Datenspeichern/Mini Disks, Compact Disks und DVDs.

Eine weitere ganz besonders geeignete Anwendung ist die Herstellung von optischen
Linsen und Prismen, Lichtleitern und Brillengläsern.

10 Der bevorzugte Molekulargewichtsbereich für die Datenträger beträgt 12 000 bis
22 000, für Linsen und Vorscheibungen 22 000 bis 32 000 und derjenige von Massiv-
platten und Hohlkammerplatten 28 000 bis 40 000. Alle Molekulargewichtsangaben
beziehen sich auf das Gewichtsmittel der Molmasse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Herstellung des Polycarbonats auftretende Polycarbonatschmelze direkt, ohne weiteren Zwischenschritt, zu den Produkten verarbeitet wird.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der letzte Schritt bei der Polycarbonatherstellung eine Entgasung mittels einem oder mehrer Rohr- oder Strangverdampfer darstellt.
10
3. Produkt aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlich ist.
- 15 4. Produkt aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt ist.

Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat und Produkten daraus

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Produkten aus Polycarbonat sowie die Produkte selbst.